(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

# 第2811290号

(45)発行日 平成10年(1998)10月15日

(24)登録日 平成10年(1998)8月7日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> |       | 識別記号 | FΙ      |       |      |
|---------------------------|-------|------|---------|-------|------|
| C 3 0 B                   | 29/06 | 502  | C30B    | 29/06 | 502B |
| C 0 3 B                   | 20/00 |      | C03B    | 20/00 |      |
| C30B                      | 15/10 |      | C 3 0 B | 15/10 |      |

請求項の数4(全 7 頁)

|           | 9               |          |                      |  |  |
|-----------|-----------------|----------|----------------------|--|--|
| (21)出願番号  | 特願平7-79032      | (73)特許権者 | 000190138            |  |  |
| (62)分割の表示 | 特願平3-93861の分割   |          | 信越石英株式会社             |  |  |
| (22)出顧日   | 平成3年(1991)4月24日 |          | 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号    |  |  |
|           |                 | (72)発明者  | 松村 光男                |  |  |
| (65)公開番号  | 特開平8-169798     |          | 福井県武生市北府2丁目13番60号 信越 |  |  |
| (43)公開日   | 平成8年(1996)7月2日  |          | 石英株式会社 武生工場内         |  |  |
| 日永龍査審     | 平成7年(1995)4月5日  | (72)発明者  | 松井宏                  |  |  |
|           |                 |          | 福井県武生市北府2丁目13番60号 信越 |  |  |
|           |                 |          | 石英株式会社 武生工場内         |  |  |
|           |                 | (74)代理人  | 弁理士 中村 稔 (外6名)       |  |  |
|           |                 | 審査官      | 五十樓 毅                |  |  |
|           |                 |          |                      |  |  |
|           |                 |          |                      |  |  |
|           |                 |          |                      |  |  |
|           |                 |          |                      |  |  |

最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 シリコン単結晶引き上げ用石英ガラスルツボ

7

### (57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 外層部および内層部を有するシリコン単結晶引き上げ用石英ガラスルツボにおいて、前記外層部はNa、K、Liの含有量がそれぞれ0.3 ppm 以下であり、A1 含有量が5 ppm 以上である多気泡石英ガラス層であり、内層部は高純度非晶質合成シリカ粉を溶融してなるOH基の含有量が200 ppm 以下の透明シリカガラス層であることを特徴とするシリコン単結晶引き上げ用石英ガラスルツボ。

【請求項2】 請求項1に記載した石英ガラスルツボに 10 おいて、前記外層が天然石英粉若しくは該天然石英粉と 非晶質合成シリカ粉との混合石英粉を溶融して形成した ものである石英ガラスルツボ。

【請求項3】 請求項1または2に記載した石英ガラスルツボにおいて、前記内層部が少なくとも0.5mmの厚さ

を有する石英ガラスルツボ。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項に記載した石英ガラスルツボにおいて、前記外層部は外表面近傍に偏在した結晶質石英成分を有する石英ガラスルツボ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はシリコン単結晶引き上げ 用石英ガラスルツボに関する。とくに、本発明は、外層 及び内層を有するシリコン単結晶引き上げ用の石英ガラ スルツボに関する。

[0002]

【従来の技術】従来、チョコラルスキー法によるシリコン単結晶の製造に際し、シリコン融液を収容する容器として石英ガラスルツボが使用されている。このシリコン

2

単結晶引き上げ用石英ガラスルツボは、一般に天然に産 出される水晶あるいは石英を粉砕し、次いで精製して得 た精製石英粉体を原料としてアーク加熱回転成型法によ り製造されている。

【0003】との方法により製造される石英ガラスルツ ボは、回転している型内にルツボ状に形成された原料粉 体層を内側からアーク放電加熱によって熔融成形したも のであるので、平滑な内表面を有し、層中に細かな気泡 を髙密度で含有する半透明の外観を呈したものである。 このいわゆる多気泡層は外部加熱源からのルツボ内部へ 10 の熱伝達を均一にする働きを有するが、シリコン単結晶 引き上げのための石英ガラスルツボにおいては、この多 気泡層の構造を有することと内面が平滑に形成されてい ることがシリコン単結晶の引き上げを安定化させるため に極めて重要である。

【0004】しかして、本発明者らは、先に石英ガラス ルツボの性能向上について鋭意研究を重ねた結果、ルツ ボの内面が平滑であるととはもちろんのこと、この平滑 な内表面をもつ所定の厚さ(約0.5mmから2mm)の実質 的に無気泡の透明層を内層とし、外層は前記した多気泡 20 層であるところの二層構造からなる石英ガラスルツボが 極めて優れていることを確認し、そのルツボの構造、製 造方法を提案した(特開平1-148718、同1-1 48782、同1-148783)。

【0005】上記それらの発明による石英ガラスルツボ は、シリコン単結晶引き上げによるルツボ内表面の肌荒 れ発生が非常に少なく、またルツボ内面にクリストバラ イトの斑点を発生することも少ないので、結果としてシ リコン単結晶の引き上げを安定して遂行でき、シリコン 単結晶の生産性を大幅に向上させるという利点をもって 30

【0006】ところで、近年の超LSI製造のためには 高品質なシリコンウエハが要求されるが、この高品質の シリコンウエハを安定して製造する為には、石英ガラス ルツボの純度を一層高めることが必要になる。この要求 に応えるためにルツボ製造の原料粉として従来の天然水 晶粉に代えて合成石英粉を使用する試みがなされてい る。例えば米国特許第4,528,163 号明細書には天然石英 粒子で外側を形成し、内側を合成石英粒子でライニング し、このライニング層の表面に平滑な薄い非晶質層を形 40 成した石英ルツボが記載されている。しかし、ことに教 示されているルツボは、その内面に平滑な薄い非晶質の 膜を有するが、それはせいぜい0.1mm程度のものであっ て、層全体が多気泡の構造であり、これは約0.5 mm以上 のような厚さの実質的に無気泡の透明層をもつルツボで はないので、複数回の単結晶引き上げを行うような長時 間の使用に耐えるものではなかった。

【0007】特公昭62-36974号公報、髙純度の 四塩化けい素を原料にして作った生成物の焼結品をその 表面から熔融することによって髙純度の合成石英ガラス 50 た。

物品(例えば石英ルツボ)を得ることを教示している。 また、特開昭61-44793号公報は、内層をOH基 含有率200pm 以上の合成石英粉の熔融によって形成 し、外層をOH基含有率100ppm 以下の天然水晶粉の 熔融によって形成してなるシリコン単結晶引き上げ用石 英ガラスルツボを教示している。しかし、これら公報の 教示に従って単純に合成石英粉の熔融によりガラス層を 形成しても、得られるガラス層は充分に透明でないか、 安定したシリコン単結晶引き上げを行い得ないものとな る。さらに、とれら2件の公報に開示されているルツボ も前記したと同様に、いずれも内面に0.5 mm以上のよう な厚さの実質的に無気泡の透明層をもつ構造ではないの で、本発明者らが先に開発した二層構造のルツボがもつ 性能を具備したものではない。

【0008】更に合成シリカガラス層を形成させるため の原料として、結晶質合成シリカの使用も考えられる が、結晶質合成シリカはエステルシランやけい酸ソーダ の加水分解又はハロゲン化シランの加水分解によって得 られた非晶質シリカを、アルカリ等を結晶化の種として 加熱失透により結晶化させ精製粉砕して製造するという 多くの工程を経るので高価となり、経済的に実用化の段 階には至っていない。

【0009】合成シリカ粉は一般に非晶質であり、ガラ ス層を形成するためには経済的である、という利点があ る。しかし、非晶質のリシカ粉は融点が安定しないため に滑らかな肌を得ることが困難であり、この性質が合成 シリカ粉の使用に際しての障害となっている。

#### [0010]

【発明の解決しようとする課題】従って、本発明は実質 的に無気泡の透明層を内層とし、多気泡層を外層とする 二層構造の石英ガラスルツボにおいて、その内層を所定 の厚さ (0.5 mm以上) からなる高純度の合成シリカガラ スで形成したルツボの提供を解決課題とする。さらに詳 細に述べると、本発明が解決しようとする課題は、前記 内層を構成する髙純度の合成シリカガラスとして、特定 の物性を有する合成シリカガスラ粉を選択使用すること により、ルツボが高い機械的強度を維持しており、シリ コン融液中へのルツボ材の溶け込みが一定化しており、 髙品質のシリコン単結晶の引き上げが安定して行われる 髙純度ルツボを提供することにある。

## [0011]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するた め、本発明においては、外層部及び内層部を有するシリ コン単結晶引き上げ用石英ガラスルツボにおいて、外層 部はNa、K、Li 含有量それぞれ0.3 ppm 以下でAl 含有量5 ppm 以上である結晶質天然石英粉を熔融してな る多気泡石英ガラス層で形成し、内層部は髙純度の非晶 質合成シリカ粉を熔融してなる実質的に無気泡の厚さ0. 5mm以上の透明合成シリカガラス層で形成した構成とし

【0012】上記において、外層部形成用結晶質天然石

英粉に非晶質合成シリカ粉を混合して使用することも可

能であるが、その際混合粉のA1含有量が5ppm以上で あることが望ましい。また特に、内層部を形成する非晶 質合成シリカ粉としては、OH基を170ppm 以下含有 する非多孔性のシリカガラス粒子を使用することによ り、目的の実質的に無気泡の透明合成シリカガラス層の OH基含有量を200ppm 以下とすることができる。 【0013】そして、上記内層部すなわち実質的に無気 泡の透明合成シリカガラス層を形成する手段として、回 10 転する型内において、多気泡石英ガラス層からなるツル ボ形状の外層を形成後またはその形成過程で、その外層 の内面に透明合成シリカガラス層を構成する。この透明 合成シリカガラス層の形成は、型とともに外層を回転さ せながら、型内部にアーク放電等による髙温雰囲気を形 成し、との髙温雰囲気中に前記した〇H基含有量が17 Oppm 以下の非晶質合成シリカ粉を供給する。この非晶 質合成シリカ粉は少なくとも部分的に熔融させられ、該 外層の内面に向けて飛散し付着して、所定厚さの実質的 に無気泡でOH基含有量が200ppm 以下の透明合成シ 20 リカガラス層を形成する。さらに本発明の他の態様にお いては、非晶質合成シリカ粉として、非多孔性のものを 使用する。非多孔値の尺度は、比表面積が5㎡/g以下 のものとする。

#### [0014]

【作 用】本発明の石英ガラスツルボは、外層がNa﹑ K、Li 含有量それぞれ0.3 ppm以下でAl 含有量5 ppm 以上の結晶質天然石英粉若しくはこの天然石英粉と非 品質合成シリカ粉との混合物を熔融してなる多気泡石英 ガラス層である。との多気泡石英ガラス層は外部加熱源 30 からのルツボの内部への熱伝導を均一にすると共にルツ ボの機械的強度を大きくし、シリコン単結晶引き上げ時 (約1450℃)の熱変形を少なくしている。との外層 の外表面近傍に結晶質石英成分が偏在するように構成す ると、該熱変形は更に小さくすることができる。

【0015】上記においてA1含有量は耐熱強度に関し 5 ppm 以上を必要とし、その上限は特に制限されるもの ではないが、結晶質天然石英粉の原料として通常使用さ れる水晶のA1 含有量は約60 ppm 以下であり、それ以 上増加させても耐熱強度は特に向上しないので、5ない 40 し60ppm のA1含有量の結晶質天然石英粉の使用が工 業的に有利である。

【0016】更にアルカリ元素であるNa、K、Liの 各イオンは石英ガラス中の髙温の拡散速度が比較的早 く、内層表面の劣化に影響し、また製造されるシリコン 単結晶の品質を悪くするので夫々の含有量が0.3 ppm 以 下であることが必要である。内層は髙純度非晶質合成シ リカ粉を熔融してなるOH基含有量200pm 以下の厚 さ少なくとも0.5 mm以上を有する透明合成シリカガラス 層である。この厚さ0.5 mm以上の透明合成シリカガラス 50 りシリカを合成し、この合成段階で粉体を得るか、ある

層は極めて髙純度であり、〇H基含有量が一定の範囲内 にあるので、シリコン融液内への溶損量が一定化し、シ リコン融液表面の上下振動が抑制され、シリコン単結晶 の引き上げが安定化し、結果として高抵抗値で結晶構造 の微小欠陥が非常に少ない高品質のシリコン単結晶が高 収率で得られる。

【0017】本発明に係わるルツボを製造するには、先 ず回転する型内において、多気泡石英ガラス層からなる ルツボ形状の外層すなわち基体を形成後にまたはその形 成過程で、その基体内側にアーク放電等による高温雰囲 気を形成し、基体内面を熔融ないしは軟化状態とする。 この状態で、髙温雰囲気中に非晶質合成シリカ粉を供給 するので、シリカ粉は少なくとも一部が熔融されてルツ ボ内面に向けて飛散され、熔融ないしは軟化状態にある ルツボ内面に付着する。との付着積層により実質的に無 気泡の透明な合成シリカガラス層が所定の厚さでルツボ 基体上に一体的に形成される。

【0018】上記において非晶質合成シリカ粉は高純度 であることのみならず、OH基含有量170 ppm 以下含 有し、かつ非多孔性のシリカガラス粒子であることが重 要である。とのシリカガラス粒子がミクロ的に多孔質な 構造のものであると、これを前記したアーク放電等によ る髙温雰囲気中に供給し少なくとも部分的に熔融させて 回転しているルツボ基体内面に付着させても気泡を沢山 含む層が形成されるのみで実質的に無気泡の透明合成シ リカガラス層を形成することはできない。

【0019】本発明の一形態におけるように、非多孔性 の非晶質合成シリカ粉を使用した場合には、5ないし3 00g/分の割合でルツボ形状の外層基体内に供給し、 内面から加熱熔融するととにより無気泡の透明層が形成 される。また、合成シリカガラス粉を使用することによ る、滑らかな面が形成できない、という問題も解消され

【0020】OH基が170ppm 以上でも内層として無 気泡の透明層は容易に得られるが、製品内層のOH基含 有量は原料より少し増加する傾向があるので、製品内層 のOH基含有量は約200pm 以上のものになる。内層 のOH基含有量が200ppm 以上になるとシリコン単結 晶引き上げ工程時におけるシリコン融液面の上下振動が 起とり、引き上げたシリコン単結晶の径の変動が増加し たり、引き上げ不良率が増加し好ましくない。OH基含 有量が500ppm 以上になるとシリコン単結晶の引き上 げ中にしばしば切断が起こる。

【0021】とのような所定量以下のOH基を含有し、 かつ非多孔性である髙純度非晶質合成シリカ粉は、例え は、テトラメトキシシラン、エチルオルソシリケートな どのテトラアルコキシシランあるいはテトラハロゲン化 シラン等の原料を加水分解し、乾燥焼結するいわゆるゾ ルゲル法、火炎加水分解法あるいは他の公知の方法によ 7

いはこの合成シリカを例えば脱泡熔融により透明ガラス体とし、この透明ガラス体を粉砕することにより非多孔性のものとして得ることができる。

#### [0022]

【実施例】以下、本発明の実施例を図について説明する。第1図に示す回転型1は回転軸2を具え、型1内にキャビティ1aが形成されている。この型キャビティ1a内に外層部を構成する多気泡石英ガラスルツボ基体3が配置されている。基体3は、Na、K、Li含有量がそれぞれ0.3ppm以下でA1含有量が5ppm以上である10結晶質天然石英粉若しくは、これと非晶質合成シリカ粉との混合粉を回転する型1内で所望のルツボ形状に予備成形し、この予備成形粉体を内面から加熱して粉末を熔融させ冷却することにより製造される。

【0023】次に型1を回転させながら熱源5を基体3内に挿入し加熱を行う。基体3は上端が開口しており、この開口はリング状の隙間を残すように蓋7で閉鎖する。熱源5でルツボ基体3内に高温ガス雰囲気8を形成させ、〇日基濃度170ppm以下の高純度非晶質合成シリカ粉6をノズル9から少量づつ高温ガス雰囲気8内に20供給する。合成シリカ粉6は〇日基濃度170ppm以下の非晶質構造のものであればよいが、完全な透明シリカガラス層(内層部)を得るためには非多孔性のものであることが望ましい。更に本発明に使用される合成シリカ粉6は粒径30~1000μmのものが使用できるが、好ましくは粒径100~300μmであり、非多孔性を示す尺度として比表面積が5㎡/g以下のものが望ましい。

【0024】合成シリカ粉6は基体3の内面に向けて供 給され、基体3の内面に達する時には少なくとも一部が 30 熔融状態になり、その時までに基体3の内面も熔融状態 になり、供給される合成シリカ粉6はルツボ基体3の内 面に付着し、該基体と一体的で実質的に無気泡な透明合 成シリカガラス層4を構成する。合成シリカ粉6は、供 給層10から、計量フィーダにより供給量を調節しなが らノズル9を介して供給される。第1図に示す実施例で は、あらかじめ所要形状に成形した半透明石英ルツボ基 体3を型1内に配置し、その内面に透明合成シリカガラ ス層4を形成させている。しかし結晶質天然石英粉又は これと非晶質合成シリカ粉との混合粉を回転している型 40 1内に供給し、型1の内面に沿って分布させ所要厚さの 粉体層を形成し、型1を回転させながらこの石英粉体層 を内面から加熱して熔融させ、ルツボ基体を形成する工 程と同時に透明合成シリカガラス層を形成する工程を行 ってもよい。この方法によれば、製造中のルツボ基体3\*

\*内に高温ガス雰囲気8が形成され、ルツボ基体の製造中にこの高温ガス雰囲気8内に合成シリカ粉6が供給され、基体とルツボとが同一の型1内で形成しうる利点がある。更に、ルツボ基体3の形成に際し、粉体層を内面から加熱熔融させる段階で加熱条件を調節し該粉体層のすべてをガラス化することなく、又は必要に応じて型の外部を冷却し、ルツボ基体3の外表面近傍に結晶質天然石英粉を偏在させることができる。

【0025】石英粉体層3及び合成シリカ粉6を加熱熔融するための手段としてカーボン等の電極5を使用するアーク放電等が有効である。電極としては陽極と陰極の最低2本が必要であるが、3本以上でアーク放電することも可能である。電極間隔と電極の先端とルツボ基体間の距離を調節することにより、粉体の熔融を制御し、ルツボ基体内に透明合成シリカガラス層4を形成することができる。熔融加熱中は温度調整の為型1の上部に蓋7を設置するが、シリカ中に僅か含まれる微粉(粒径30μm以下)やシリカの昇華成分が飛散するので蓋7と型1とは密着させず、リング状の隙間を開けておくことが重要である。

【0026】第2図に上述の方法により形成される単結晶引き上げ用の石英ルツボを示す。すでに説明したように、このルツボは多気泡石英ガラス層として形成される外層3と、非晶質合成シリカ粉により形成された高純度の内層4とからなる。内層4はOH基含有量200pm以下の透明合成シリカガラス層で、厚さは0.5mm以上である。外層3はNa、K、Liの含有量がそれぞれ0.3ppm以下で、A1含有量が5ppm以上である。

【0027】 【実施例1】前述の方法により、粒度分布100~30 0μmの結晶質天然石英粉を回転する成型用型内に供給 し、厚さ14mmの粉体層を形成させ、アーク放電により 内部から加熱熔融させると同時に非晶質合成シリカ粉を アーク放電による高温雰囲気中に供給し前記粉体層の内 面に付着させ厚さ約1mmの透明合成シリカガラス層を有 する肉厚7.9mm、直径14インチの石英ガラスルツボを 作成した。

【0028】天然石英粉としては不純物としてNa0.16ppm、K0.10ppm、Li0.22ppm 及びA18.2ppm を含む水晶粉を使用し、内層として使用した高純度非晶質合成シリカ粉は粒度分布 $100\sim300\mu m$ の比表面積8、4、1 及び $0.5m^2/g$  のもので水酸基含有量の異なったものを選び実験した。その結果を次表に示す

【表1】

表 1

試料番号 非晶質合成シリカ粉 原料の物性 ルツボ外観

| 9   |            |          |       | 10              |
|-----|------------|----------|-------|-----------------|
|     |            | 比表面積     | OH基   |                 |
|     |            | ( m² /d) | (ppm) |                 |
| 試料  | 1          | 0.5      | . 62  | 無気泡透明な内層を示す。    |
| 試料  | 2          | 0.5      | 161   | 同 上             |
| 試料  | 3          | 1        | 43    | 同 上             |
| 試料  | 4          | 4        | 73    | 同 上             |
| 比較例 | 1          | 0.5      | 250   | 無気泡透明な内層を示す。    |
| 比較例 | 12         | 0.5      | 620   | 同 上             |
| 比較例 | <b>J</b> 3 | 8        | 63    | 気泡を含み内層が半透明になる。 |
|     |            |          |       |                 |

[0029]

【実施例2】前記作製ルツボにつき、通常のチョコラル スキー法によりシリコン単結晶引き上げ製造をおこな い、直径6インチの単結晶シリコンインゴット30kgを米 \*各ルツボで3本づつ連続して製造した。その単結晶比率 の平均値を表2に示す。

【表2】

表 2

| 試料番号        | 単<br>1本目 | 結 晶 比<br>2本目 | 率 (%)<br>3本目 |
|-------------|----------|--------------|--------------|
| <b>試料</b> 1 | 100      | 90           | 80           |
| 試料 2        | 90       | 90           | 70           |
| 試料 3        | 90       | 90           | 70           |
| 試料 4        | 90       | 80           | 70           |
| 比較例1        | 90       | 50           |              |
| 比較例2        | 80       | 40           |              |
| 比較例3        | 80       | 50           | <del></del>  |
|             |          |              |              |

本発明の試料1、2、3及び4は安定したシリコン単結 晶の製造を示している。

【0030】比較例1及び2の場合は、2本目の引き上 30 げでシリコン融液面のゆれが大きくルツボの膨張がみら れ湯漏れの危険を生じたので3本目の引き上げは不能で あった。比較例3は2本目の引き上げが不安定となり、 3本目は単結晶引き上げが不能となったが、ルツボ内面 特にシリコン融液面の部分の浸蝕がはげしく透明層が失 われていることが原因と推定される。

【0031】とこで特に注目されることは、本発明の試 料1、2、3及び4では3本の単結晶シリコンを製造し た後でも何れもその内表面に透明層が残存していたこと である。

% [0032]

【実施例3】「実施例1」の試料1の作製条件で、外層 基体用としてNa 0.4 l ppm 、K0.2 O ppm 、Li 0.2 1 ppm 及びA1 7.9 ppm の不純物を含有する水晶粉を使 用して作製したルツボ試料を比較例4とし、同時にNa 0.30ppm、K0.45ppm、Li 0.24ppm、及びAl 8.7 ppm 又はNa 0.1 8 ppm 、K0.0 8 ppm 、Li 1.9 ppm 、及びA1 3.5 ppm の不純物を含有する水晶粉で作 製したルツボ試料を夫々比較例5及び6とし、「実施例 2」と同様な方法でシリコン単結晶比率を調べた結果を 表3に示す。

【表3】

**※**40

表 3

| 試料番号 | 単<br>l 本目 | 結 晶 比<br>2本目 | 率 (%)<br>3本目 |
|------|-----------|--------------|--------------|
| 武料 1 | 100       | 90           | 80           |
| 比較例4 | 100       | 90           | 70           |
| 比較例5 | 100       | 90           | 70           |
| 比較例6 | 90        | 50           |              |
|      |           |              |              |

比較例6は2本目の単結晶引き上げでルツボの膨張がみ られ変形を生じたので、3本目は中止した。

【0033】更に、試料1及び比較例4、5で製造した\*

\*単結晶シリコン夫々1本目と3本目の中央部につき比抵 抗値と酸素濃度を測定した値を表4に示す。

【表4】

表 4

| 単結晶試料           | 比抵抗値<br>(Ω·cm) | 酸素濃度<br>(X10 <sup>18</sup> atm/cc) |     |
|-----------------|----------------|------------------------------------|-----|
| <br>試料1で製造した単結晶 | 1本目 1300       | 1.6                                |     |
|                 | 3本目            | 1200                               | 1.5 |
| 比較例4で製造した単結晶    | 1 本目           | 1300                               | 1.8 |
|                 | 3本目            | 300                                | 1.6 |
| 比較例5で製造した単結晶    | 1 本目           | 1200                               | 1.9 |
|                 | 3本目            | 180                                | 1.7 |
|                 |                |                                    |     |

表4から判るように本発明の試料1で引き上げ製造した 単結晶シリコンは安定した高抵抗値を示し、酸素濃度も 安定している。比較例4及び5ではルツボ外層部のアル カリ濃度の影響によると推定されるが、3本目の引き上 げで高抵抗値のものが得られなかった。

#### [0034]

【実施例4】「実施例1」の試料1と同様の原料を使用 し、回転する型内に先ず外層部の水晶粉体層を形成さ せ、次に非晶質合成シリカ粉を供給し水晶粉体層の内面 に非晶質合成シリカ粉層を形成させてから、アーク放電 で内部から加熱熔融して肉厚8mmの14インチの石英ル ツボを作製して、ルツボ断面を調べた所透明な内層は肉 眼で観察できなかった。尚このルツボで実験例2と同様 な方法で単結晶比率を調べた所1本目は80%であった が2本目は50%に低下した。

#### [0035]

【実施例5】不純物としてNa 0.2 1 ppm 、K0.1 3 pp m 、 Li 0.19 ppm 及びA 1 11.4 ppm を含有する粒度 分布100~300μmの水晶粉に、不純物濃度Na <  $0.01\,\mathrm{ppm}$  ,  $K\!<\!0.05\,\mathrm{ppm}$  , Li  $\!<\!0.01\,\mathrm{ppm}$  Al 0. 02ppm、Fe <0.05ppm及びCu <0.01ppm でO H基83 ppm を有する粒度分布100~300 μ mの比 表面積0.4 m'/gを有する非晶質合成シリカ粉を等量 混合した混合粉をルツボ外層形成用原料とし、上記合成 シリカ粉をルツボ内層用原料として、本発明実施例記載 40 6 合成シリカ粉、 の方法で内面に厚さ1.1 mmの合成シリカガラス透明層を 有する肉厚8.0 mmの径14インチの石英ガラスルツボを 作成し実験例2記載の方法で単結晶比率を調べた所、表 2の試料1と同様の良好な結果が得られた。

[0036]

【発明の効果】本発明の石英ルツボによれば、ルツボの 耐熱強度が極めて大きく、単結晶引き上げ時にルツボの 変形を生ずるととなく、またルツボ内表面の部分的な侵 蝕も殆どなく、複数回の単結晶引き上げを行っても従来 維持しえなかった高抵抗単結晶を保ちつつ高い結晶比率 を維持することができ、髙品質のシリコン単結晶を髙収 率で得ることができる。更に、本発明の石英ルツボの製 造に際して、ルツボ内層の合成シリカガラス層の原料と して従来高価であった結晶質のものを使用するとなく、 製造の容易な非多孔性の合成シリカガラス粉を使用する ことにより本発明の石英ルツボを初めて工業的に有利に 製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

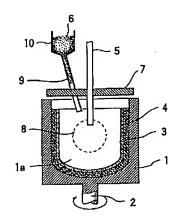
【図1】本発明の方法に使用される石英ルツボ製造用回 30 転成型装置の断面概略図、

【図2】本発明の方法により得られる石英ルツボの一部 切欠斜視図である。

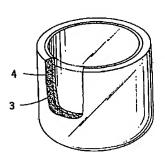
#### 【符号の説明】

- 1 回転型、
- la キャピティ、
- 2 回転軸、
- 3 ルツボ基体(外層部)、
- 4 透明合成シリカガラス層、
- 5 電極(カーボン)、
- - 7 蓋、
  - 8 髙温ガス雰囲気、
  - 9 ノズル、
  - 10 ホッパー。









## フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭56-17996 (JP, A)

特開 昭53-113817 (JP, A)

特開 昭60-137892 (JP, A)

特開 昭63-166791 (JP, A)

特開 昭59-213697(JP, A)

特開 平1-148783 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, DB名)

C30B 28/00 - 35/00

C03B 20/00

C30B 15/10